

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-167408

⑤Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	④公開 昭和61年(1986)7月29日
B 01 D 13/04		Q-8314-4D	
53/22		B-8314-4D	
C 08 J 5/18	CFH	8115-4F	
// B 29 C 41/12		7446-4F	
41/42		7446-4F	
B 29 K 83:00		4F	
B 29 L 7:00		4F	審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 シリコン薄膜の製造法

⑯特 願 昭60-8485

⑰出 願 昭60(1985)1月22日

⑱発明者 田 辺 恒 彰 富士市蚊島2番地の1 旭化成工業株式会社内
⑲発明者 鈴 置 一 紘 守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内
⑳出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

シリコン薄膜の製造法

2. 特許請求の範囲

常温加硫型シリコン溶液を、該溶液に溶解せず、かつその臨界表面張力がシリコン溶液の溶媒の表面張力より18 dyn/cm以上大きい高分子フィルム上に流延し、シリコンを硬化させた後、高分子フィルムを溶解する溶媒に高分子フィルムを溶解させることを特徴とするシリコン薄膜の製造法

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はシリコン薄膜の製造法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は酸素透過膜等ガス分離膜として用いた場合に、高い透過速度と分離性能を持つ、ピンホールのない、0.1～10μの膜厚のシリコン薄膜の製造法に関するものである。

〔従来の技術〕

シリコンは現在工業的に生産されている重合体の中では気体透過係数が最も大きく、シリコン薄膜を気体分離膜に応用する研究が多数提案されている。気体分離膜の重要な特性として透過速度と分離係数があり、分離係数は膜の素材によつて一義的に決まるが透過速度は膜厚の逆数に比例するため、膜厚はできる限り薄いことが望ましい。高分子薄膜の製造法にはプラズマ重合法、真空蒸着法、水面展開法、溶液塗布法等いくつかの方法があるが、前二者は原理上シリコンへ応用することは困難である。水面展開法は古くから提案され、多くの重合体に適用されているが、一般に再現性に乏しく、またその理論的裏付けが確立されていないため、溶媒、濃度、水温、添加物等の最適条件が重合体の種類によつて異なり、シリコンでは未だ成功していない。

溶液塗布法は溶媒に溶解さえすればいかなる重合体にも応用できるきわめて簡便な方法であるが、この方法を10μ以下、特に1μ以下の薄膜の製造に応用した場合には、ピンホールが生成したり、

また薄膜と基板との剥離が \bullet である等の問題があつて、再現性良く得られる膜厚には限界があつた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、 $0.1 \sim 10 \mu$ の任意の膜厚に制御された均一な膜厚を持ち、ピンホールのないシリコン薄膜を簡便な方法で再現性良く製造する方法を提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、常温加硫型シリコン溶液を高分子フィルム上に流延し、シリコンを硬化させた後、高分子フィルムを溶解することによるシリコン薄膜の製造法を見出し、シリコンの溶媒、高分子フィルムの種々の組合わせについてさらに検討した結果、常温加硫型シリコン溶液の溶媒の表面張力と高分子フィルムの臨界表面張力の関係が、到達し得るシリコン薄膜の限界膜厚に予想外に大きく依存することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至つた。

ばシリコン溶液はベースフィルム上でよく広がるはずである。実際 γ が γ_c よりわずかに小さい溶媒を用いると、 10μ より厚い膜厚のシリコン膜を得ることができる。しかし数 μ あるいはそれ以下の膜厚のシリコン膜の作成を試みた場合には、 $\gamma_c - \gamma < 1.8 \text{ dyn/cm}$ の条件ではピンホールがきわめて生成しやすく、再現性良く薄膜を得ることはできなかつた。

好適に用いられるシリコンの溶媒として、ペンタン($\gamma = 16.0$)、ヘキサン($\gamma = 18.4$)等の脂肪族炭化水素、ジエチルエーテル($\gamma = 17.0$)等の脂肪族エーテル、トリエチルアミン($\gamma = 20.8$)等の脂肪族アミン等を挙げることができる。またこれらの溶媒の混合物、さらに他の溶媒にこれらの溶媒を混合した混合溶媒を用いることもできる。

通常の常温加硫型シリコンは芳香族炭化水素等、 γ の大きな溶媒の溶液として市販されていることも多いが、この場合にはこれを γ の小さな溶媒で希釈して用いることができる。

すなわち本発明 \bullet 、常温加硫型シリコン溶液を、該溶液に溶解せず、かつその臨界表面張力がシリコン溶液の溶媒の表面張力より 1.8 dyn/cm 以上大きい高分子フィルム上に流延し、シリコンを硬化させた後、高分子フィルムを溶解する溶媒に高分子フィルムを溶解させることを特徴とするシリコン薄膜の製造法に関する。

本願でいう薄膜は膜厚 $0.1 \sim 10 \mu$ のものをいい、好ましくは $0.1 \sim 数 \mu$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 1.0 \mu$ の膜をいう。

本発明で用いる常温加硫型シリコン溶液の溶媒としては、その表面張力 γ が、流延に用いる高分子ベースフィルムの臨界表面張力(γ_c)より 1.8 dyn/cm 以上小さいものを用いる必要がある。表面張力の小さい溶媒を用いることにより、流延した際、ベースフィルム上でのシリコン溶液の広がりが良くなり、その結果、得られるシリコン薄膜の欠陥を著しく少くするとともに、欠陥なく到達できる限界膜厚を小さくすることができる。

原理的には γ_c より小さい γ を有する溶媒であれ

シリコン溶液の濃度は特に限定しないが、 $0.1 \sim 10$ 重量%程度のものが使用できる。

こうして得たシリコン溶液をベースフィルム上に流延し、溶媒を蒸発させた後架橋する。流延厚みは所望するシリコン薄膜の膜厚と溶液濃度から設定すれば良い。また架橋条件は用いたシリコンの種類によつて異なり、それぞれ適切な温度、湿度、時間で架橋される。

ベースフィルムとしては、表面が平滑であること、シリコン溶液の溶媒に不溶であること、およびシリコン溶液の溶媒の表面張力より 1.8 dyn/cm 以上大きい臨界表面張力を持つことが必要である。

このようなベースフィルムとして好適に使用できるものとして、ポリアクリロニトリル($\gamma_c = 44 \text{ dyn/cm}$)、ポリカーボネート($\gamma_c = 45 \text{ dyn/cm}$)、ポリスルホン($\gamma_c = 41 \text{ dyn/cm}$)、等を挙げることができる。

こうしてベースフィルム上に形成されたシリコン薄膜から、ベースフィルムを溶解する溶媒を

用いてベースフィルムの溶解・除去してシリコン薄膜を単離する。この際、ベースフィルム上に形成されたシリコン薄膜をそのまま溶媒中に浸漬すると単離されたシリコン薄膜が溶媒中で、あるいは溶媒から取り出す時、しわになつたり、破れたりして取扱いが不便になることが多い。これをさけるための一つの方法として、ベースフィルムを溶解できる溶媒をベースフィルム側からのみ接触させて、ベースフィルムを溶解、除去する方法がある。

たとえば、ベースフィルム上に形成されたシリコン薄膜を、ベースフィルムを溶解する溶媒上にベースフィルムが下になるように浮かせてベースフィルムを溶解・除去してシリコン薄膜を単離する方法がある。シリコン薄膜をこのようにして溶媒上に浮かんだ状態に保つことにより、しわになつたり、破損したりさせずに容易に取扱うことができ、シリコン薄膜を得ることができる。この方法のベースフィルムを溶解する溶媒としては、その密度がベースフィルムの密度より小さい

媒を挙げることができる。

また、しわ、破損せずシリコンフィルムを単離する別の方法として、ベースフィルム上に形成されたシリコン薄膜を枠に固定して溶媒中に浸漬する方法を採用することもできる。この方法を用いる場合には、ベースフィルムを溶解する溶媒としては何を用いてもよいが、シリコン薄膜の機械強度の低下を防ぐため、架橋シリコンを膨潤させないものを使用することが好ましい。

なお本明細書中の臨界面張力及び表面張力は、それぞれポリマーハンドブック第2版(1975年 John-Wiley & Sons)、III-221 および化学便覧改訂3版(1984年、丸善)、II-79に記載されている値を用いた。

[実施例]

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によつてなら制限されるものではない。

実施例1

ポリアクリロニトリルフィルム(膜厚25μ)

ことが好ましい。このような溶媒を選ぶことにより、ベースフィルムを溶解後すみやかに下方へ沈め、シリコン薄膜から完全に除去することができる。溶媒の密度がベースポリマーの密度より大きく、溶解したベースフィルムが沈まない場合には、シリコン薄膜からベースフィルムを完全に除去するためには液を攪拌しなければならないので、溶媒上に浮いているシリコン薄膜を破損したり、しわにしないで完全にベースフィルムを除去することは困難である。

またベースフィルムを溶解する溶媒としては、架橋シリコンを膨潤させず、表面張力の大きなものが好ましい。そのような溶媒を用いれば、ベースフィルムが溶解・除去されて得られたシリコン薄膜が安定に溶媒上に浮き、後の取扱いが容易である。

ベースフィルムを溶解する溶媒の例として、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ヘキサメチルリン酸トリアミド等の極性溶

上に常温加圧型シリコンの0.5重量%のヘキサソラン溶液(30重量%トルエン溶液として入手したトーレシリコン(株)PRX-305をそのままヘキサソランで60倍希釈したもの)を50μの厚さに流延した。これを一昼夜室温で放置してシリコンを硬化させた後、シャーレ内に入れたジメチルスルホキシドの表面に、ポリアクリロニトリルフィルム面が下になるように静かに浮かべた。約2時間後、ポリアクリロニトリルフィルムは完全に溶解して下に沈み、シリコン薄膜だけが残った。この上にポリオレフィン系多孔膜(旭化成(株)ハイボア1000)を静かに乗せ、引き上げるることによりシリコン薄膜を多孔膜上に転写した。この多孔膜上に乗ったシリコン薄膜の酸素及び窒素の気体透過速度を差圧2 kg/cm²、温度25℃で測定したところ、 $Q_{O_2} = 1.2 \times 10^{-3}$ 、 $Q_{N_2} = 0.57 \times 10^{-3}$ (それぞれcm³/cm²・cmHg・sec)、透過速度比 α (O_2/N_2) = 2.1であつた。この透過速度比はシリコンゴムの文献値と一致し、得られたシリコン薄膜にはピンホールがないことが証明された。

またシリコーンゴムの酸素透過係数の文献値 $PO_2 = 6 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$ から、このシリコーン薄膜の膜厚は 0.5μ と計算される。

実施例 2～5 および比較例 1～3

実施例 1 と同様な操作で、シリコーン溶液の溶媒、濃度、ベースフィルム、およびベースフィルムの溶媒を種々変化させて、シリコーン薄膜を作成し、気体透過速度を測定した。その結果を表 1 に示す。これらの結果より、ベースフィルムの臨界表面張力(r_c)とシリコーン溶液の溶媒の表面張力(r)の差が 1.9 dyn/cm 以上のものは、酸素と窒素の透過速度比が 2.0 以上でありピンホールのないシリコーン薄膜が得られるが、 $r_c - r$ が 1.8 dyn/cm 未満のものではピンホールが生成していることがわかる。

以下余白

表 1

	シリコーンの溶媒	表面張力 r ($\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$)	シリコーン濃度 (重量%)	流延厚 (μ)	ベースフィルム (注1)	臨界面張力 r_c ($\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$)	$r_c - r$ ($\frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$)	ベースフィルムの溶媒 (注2)	シリコーン薄膜		
									$\alpha(O_2/N_2)$	Q_{O_2} (注3)	膜厚 (μ) (注4)
実施例 1	n-ヘキサン	18.4	0.5	5.0	PAN	4.4	25.6	DMSO	2.1	1.2×10^{-3}	0.5
実施例 2	ペンタン	16.1	0.5	3.0	PAN	4.4	27.9	DMSO	2.0	1.9×10^{-3}	0.3
実施例 3	ジエチルエーテル	17.1	1.0	3.0	PAN	4.4	26.9	DMSO	2.1	1.3×10^{-3}	0.5
実施例 4	ペンタン	16.1	0.5	5.0	PSF	4.1	24.9	DMF	2.0	1.1×10^{-3}	0.5
実施例 5	シクロヘキサン	25.0	1.0	5.0	PAN	4.4	19.0	DMSO	2.0	0.7×10^{-3}	0.9
比較例 1	四塩化炭素	26.8	1.0	5.0	PAN	4.4	17.2	DMSO	1.3	9×10^{-3}	ピンホール
比較例 2	クロロホルム	27.2	1.0	5.0	PAN	4.4	16.8	DMSO	1.1	17×10^{-3}	ピンホール
比較例 3	トルエン	28.5	1.0	5.0	PAN	4.4	15.5	DMSO	1.0	26×10^{-3}	ピンホール

注1 PAN: ポリアクリロニトリル, PSF: ポリスルホン

注2 DMSO: ジメチルスルホキシド, DMF: N, N-ジメチルホルムアミド

注3 単位: $\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$

注4 シリコーンの酸素透過係数 $PO_2 = 6 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$ と Q_{O_2} の値から計算

特許出願人 旭化成工業株式会社